

REFRIGERATING MACHINE OIL COMPOSITION

Publication number: JP2002097486

Publication date: 2002-04-02

Inventor: SHIMOMURA YUJI; TAGAWA KAZUO; TAKIGAWA KATSUYA

Applicant: NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

Classification:

- international: **C10M169/04; C10M105/36; C10M105/38; C10M129/18; C10M129/66; C10M129/70; C10M137/02; C10M137/04; C10M137/08; C10M137/10; C10N30/00; C10N30/08; C10N40/30; C10M169/00; C10M105/00; C10M129/00; C10M137/00; C10M105/00; (IPC1-7): C10M169/04; C10M105/36; C10M105/38; C10M129/18; C10M129/66; C10M129/70; C10M137/02; C10M137/04; C10M137/08; C10M137/10; C10N30/00; C10N30/08; C10N40/30**

- european:

Application number: JP20000292630 20000926

Priority number(s): JP20000292630 20000926

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002097486

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a refrigerating machine oil composition which sufficiently meets all required performances such as lubricity, heat/hydrolysis stability, refrigerant compatibility, and electrically insulating properties well in balance when used together with a hydrofluorocarbon(HFC) refrigerant or a natural refrigerant such as carbon dioxide and a hydrocarbon, and enables the improvement of the efficiency of a refrigerating system and the high reliability maintenance.

SOLUTION: This refrigerating machine oil composition is obtained by adding a phosphorothionate compound to a base oil containing an alicyclic polycarboxylic ester compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97486

(P2002-97486A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 1 0 M 169/04		C 1 0 M 169/04	4 H 1 0 4
105/36		105/36	
105/38		105/38	
129/18		129/18	
129/66		129/66	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-292630 (P2000-292630)

(22) 出願日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 下村 裕司

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(72) 発明者 田川 一生

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【課題】 H F C 冷媒及び二酸化炭素やハイドロカーボン等の自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性、電気絶縁性等の要求性能全てをバランスよく十分に満たし、冷凍システムの効率の向上と高い信頼性の維持とを可能にする冷凍機油組成物を提供すること。

【解決手段】 脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有する基油に、フォスフォロチオネート化合物を添加したことを特徴とする冷凍機油組成物。

FP05-0045
-0000-NM
05.6.14
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有する基油に、フォスフォロチオネート化合物を添加したことを特徴とする冷凍機油組成物。

【請求項2】 前記脂環式多価カルボン酸エステル化合物が、脂環式環及び下記一般式(1)：



(式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基を表す)で表されるエステル基を少なくとも2個有し、かつ該エステル基の少なくとも2個が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

【請求項3】 前記脂環式多価カルボン酸エステル化合物が、下記化合物(a)～(c)：

(a) 脂環式環と2個以上のカルボキシル基とを有し、かつ前記カルボキシル基の少なくとも2個が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式多価カルボン酸又はその誘導体、(b) 水酸基を2個以上有する化合物又はその誘導体、及び(c) 水酸基を1個有する化合物又はその誘導体を用いて得られる化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の冷凍機油組成物。

【請求項4】 リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル及び亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物をさらに含有することを特徴とする、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。

【請求項5】 エポキシ化合物をさらに含有することを特徴とする、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は冷凍機油組成物に関するものであり、詳しくは脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有する基油に硫黄系摩耗防止剤を配合した冷凍機油組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、オゾン層破壊問題や地球温暖化問題の観点から、冷媒代替化や冷凍システムの高効率化が検討されている。冷媒代替化においては、CFC(クロロフルオロカーボン)やHCFC(ハイドロクロロフルオロカーボン)等の塩素含有冷媒からHFC(ハイドロフルオロカーボン)への切り替えが進められている。またその一方で、HFC冷媒も地球温暖化問題の観点からは規制の対象となり得るため、二酸化炭素やアンモニア、ハイドロカーボン等の自然系冷媒の適用が検討されている。

【0003】このような冷媒代替化の動きにあわせて、代替冷媒用冷凍機油の開発が進められている。冷凍機油には、潤滑性、冷媒相溶性、熱・加水分解安定性、電気

絶縁性、低吸湿性等多くの性能が要求されるため、冷媒の種類や用途によってこれら要求性能を満たすような化合物が選択される。例えばHFC用冷凍機油としては、冷媒との相溶性を有するエステルやエーテル、カーボネート等の含酸素化合物、あるいは冷媒相溶性に劣るものの潤滑性や熱・加水分解安定性に優れたアルキルベンゼン等が使用されている。

【0004】そして、このような冷凍機油のなかでも、特表平3-505602や特開平3-128991等に関示されているようなポリオールエステルや特開平9-221690に関示されているような脂環式多価カルボン酸エステル等を含有するエステル系冷凍機油は、冷媒相溶性に優れるとともに高い電気絶縁性を有するため密閉型冷凍機用潤滑油等として広く適用されている。

【0005】しかしながら、このようなエステル系冷凍機油をHFC用冷凍機油として用いた場合、鉱油/塩素系冷媒の系に比べて潤滑性に劣るという問題がある。そのため、特開平3-243697、特開平5-70785、特開平8-209182、特開平9-302373等に関示されているように、冷凍機油の潤滑性を向上させるべく種々の極圧剤をエステル系冷凍機油に添加することが検討されている。ところが、極圧効果の高い極圧剤ほど化学的安定性が低いという傾向があり、エステルを基油とする冷凍機油にかかる極圧剤を添加した従来のエステル系冷凍機油においては、極圧剤自身あるいは基油や他の添加剤の劣化により生成したスラッジがキャピラリーを閉塞する恐れがあるという問題がある。

【0006】このように、冷凍機油に要求される性能が非常に厳しくなっている現在の状況下において、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性、電気絶縁性等の要求性能全てをバランスよく十分に満たすエステル系冷凍機油は未だ開発されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、HFC冷媒及び二酸化炭素やハイドロカーボン等の自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性、電気絶縁性等の要求性能全てをバランスよく十分に満たし、冷凍システムの効率の向上と高い信頼性の維持とを可能にする冷凍機油組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有する基油にフォスフォロチオネート化合物を配合することによって上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の冷凍機油組成物は、脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有する基油に、フォスフォロチオネート化合物を添加したことを特徴と

するものである。

【0010】上記本発明にかかる脂環式多価カルボン酸エステル化合物としては、[I] 脂環式環及び下記一般式(1)：



(式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基を表す)で表されるエステル基を少なくとも2個有し、かつ該エステル基の少なくとも2個が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した化合物、あるいは[II] 下記化合物(a)～(c)：

(a) 脂環式環と2個以上のカルボキシル基とを有し、かつ前記カルボキシル基の少なくとも2個が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式多価カルボン酸又はその誘導体、(b) 水酸基を2個以上有する化合物又はその誘導体、及び(c) 水酸基を1個有する化合物又はその誘導体を用いて得られる化合物、が好ましい。

【0011】また、本発明の冷凍機油組成物は、

①リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル及び亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物、及び／又は

②エポキシ化合物、をさらに含有することが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0013】本発明の冷凍機油組成物は、脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有する基油に、フォスフォロチオネート化合物を添加したことを特徴とするものであり、本発明にかかる脂環式多価カルボン酸エステル化合物とは脂環式多価カルボン酸とアルコールとのエステルである。

【0014】このような脂環式多価カルボン酸としては、4価以下の多価カルボン酸であることが好ましく、3価以下の多価カルボン酸であることがより好ましく、2価のジカルボン酸であることが最も好ましい。なお、1価の脂環式モノカルボン酸の場合には、冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が不十分となる。

【0015】また、カルボキシル基(又はエステル基)の置換位置は特に制限されないが、少なくとも2個のカルボキシル基(又はエステル基)が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していることが好ましい。カルボキシル基(又はエステル基)が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していない場合は、得られる冷凍機油の熱・加水分解安定性や潤滑性が劣る傾向にある。

【0016】さらに、本発明にかかるアルコールとしては、任意のものが使用でき、1価のアルコールでも、2個以上の水酸基を有する多価アルコールであっても良い。

【0017】このような本発明にかかる脂環式多価カル

ボン酸エステル化合物の好適な例としては、以下の2種：

[I] 脂環式環及び下記一般式(1)：



(式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基を表す)で表されるエステル基を少なくとも2個有し、かつ該エステル基の少なくとも2個が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した化合物(以下、化合物[I]と称する。)

10 [II] 下記化合物(a)～(c)：

(a) 脂環式環と2個以上のカルボキシル基とを有し、かつ前記カルボキシル基の少なくとも2個が前記脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した脂環式多価カルボン酸又はその誘導体、(b) 水酸基を2個以上有する化合物又はその誘導体、及び(c) 水酸基を1個有する化合物又はその誘導体を用いて得られる化合物(以下、化合物[II]と称する。)；が挙げられる。

【0018】まず、本発明にかかる脂環式多価カルボン酸エステル化合物として好適な第一の化合物である化合物[I]について説明する。

【0019】化合物[I]にかかる脂環式環としては、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環等が挙げられるが、シクロヘキサン環及びシクロヘキセン環が好ましい。さらに、これらの中でもシクロヘキサン環は長期又は過酷な条件下での使用時において粘度上昇が小さいことからより好ましく、シクロヘキセン環は長期又は過酷な条件下での使用時において全酸価の上昇が小さいことからより好ましい。

30 【0020】化合物[I]は、上記の脂環式環と共に上記式(1)で表されるエステル基を少なくとも2個有するものである。エステル基が1個である場合には冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が不十分となり好ましくない。一方、エステル基の個数の上限は特に制限されないが、低温流動性の観点から、4個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましく、2個であることが最も好ましい。

【0021】また、化合物[I]においては、上記式

(1)で表されるエステル基のうち少なくとも2個は、脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していることが必要である。エステル基が脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していない場合には、得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物の熱・加水分解安定性や潤滑性が不十分となる傾向にある。

【0022】さらに、エステル基の立体配置については特に制限はなく、脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合するエステル基の配向は*cis*体、*trans*体のいずれであってもよい。また、*cis*体又は*trans*体を単独で用いてもよく、両者の混合物として用いてもよい。しかしながら、熱・加水分解安定性の観点から

は *cis* 体が好ましく、熱・加水分解安定性と潤滑性の両立という観点からは *trans* 体が好ましい。また、*cis* 体と *trans* 体との混合物を用いる場合、そのモル比は好ましくは 20/80~80/20、より好ましくは 25/75~75/25、さらに好ましくは 30/70~70/30 である。*cis* 体と *trans* 体とのモル比が前記の範囲内であると、より高い潤滑性とより高い熱・加水分解安定性とを両立することができる傾向にある。

【0023】上記式(1)における R は炭素数 1~30、好ましくは 2~24、より好ましくは 3~18 の炭化水素基を表す。ここでいう炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、熱・加水分解安定性の観点からアルキル基、シクロアルキル基及びアルキルシクロアルキル基が好ましい。

【0024】このようなアルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよく、具体的には例えば、直鎖状又は分岐鎖状のプロピル基、直鎖状又は分岐鎖状のブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基等が挙げられる。

【0025】これらアルキル基の中でも、直鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から炭素数 4 以上のものが好ましく、冷媒相溶性の観点から炭素数 18 以下のものが好ましい。また、分岐鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から炭素数 3 以上のものが好ましく、冷媒相溶性の観点から炭素数 18 以下のものが好ましい。

【0026】また、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられるが、熱・加水分解安定性の観点からシクロヘキシル基が好ましい。また、アルキルシクロアルキル基とは、シクロアルキル基にアルキル基が結合したものであるが、熱・加水分解安定性の観点からシクロヘキシル基にアルキル基が結合したものが好ましい。さらに、アルキルシクロアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から総炭素数が 6 以上のものが好ましく、冷媒相溶性、低温流動性の観点から総炭素数が 10 以下のものが好ましい。

【0027】化合物[1]は、脂環式多価カルボン酸又

はその誘導体と 1 価アルコール (ROH; R は上記式(1)中の R と同様の定義内容を表す) 又はその誘導体とを用いて、後述する製造方法等によって得ることができる。この際、アルコール成分としては、1 価のアルコールを単独で用いても良いし、2 種以上の 1 価アルコールを混合して用いても良い。しかしながら、十分な熱・加水分解安定性及び潤滑性が得られ、さらに優れた冷媒相溶性が得られる傾向にあることから、2 種以上の 1 価アルコールを混合して用いることが好ましく、以下の組み合わせ:

(i) 炭素数 1~5 の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルコール、及び (ii) 炭素数 6~18 の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアルコールからなる混合物を用いることがより好ましい。

【0028】なお、上記 (i) 成分のアルコール 1 種のみを用いた場合、得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物は熱・加水分解安定性に劣る上、潤滑性も不十分となる傾向にある。また、上記 (ii) 成分のアルコール 1 種のみを用いた場合、得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物の冷媒相溶性が不十分となる傾向にある。

【0029】上記アルコール成分 (i) 及び (ii) を用いて得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物において、前記脂肪族アルコール (i) に由来する R は炭素数 1~5 のアルキル基であり、(ii) に由来する R は炭素数 6~18 のアルキル基である。

【0030】前記脂肪族アルコール (i) に由来する R としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、直鎖状又は分岐鎖状のプロピル基、直鎖状又は分岐鎖状のブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基等が挙げられ、これらの中でも熱・加水分解安定性の観点から炭素数 3~5 のアルキル基が好ましい。また、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよいが、潤滑性と熱・加水分解安定性の両立という観点からは *n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の直鎖状アルキル基が、冷媒相溶性及び熱・加水分解安定性の両立という観点からは *iso*-ブチル基、*iso*-ペンチル基等の分岐鎖状アルキル基がそれぞれ好ましい。

【0031】他方、前記脂肪族アルコール (ii) に由来する R としては、具体的には例えば、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基等が挙げられ、これらの中でも冷媒

相溶性の観点から炭素数6～12のアルキル基が好ましく、炭素数7～9のアルキル基がより好ましい。また、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよいが、潤滑性と冷媒相溶性との両立という観点からはn-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等の直鎖状アルキル基が好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性との両立という観点からはiso-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基等の分岐鎖状アルキル基が好ましい。また、炭素数が18を超えるアルキル基の場合は、冷媒相溶性及び低温流動性に劣る傾向にあるため好ましくない。

【0032】本発明にかかる化合物【1】としては、上記(i)成分のアルコール及び(ii)成分のアルコールを用いて得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物が好ましく、このようなエステル化合物としては以下のもの：

- ① 同一分子中に存在する少なくとも2つの上記式(1)で表されるエステル基の少なくとも1つが(i)成分に由来する基であり、少なくとも1つが(ii)成分に由来する基であるエステル、
- ② 同一分子中に存在する少なくとも2つの上記式(1)で表されるエステル基が全て(i)成分に由来する基であるエステルと、同一分子中に存在する少なくとも2つの上記式(1)で表されるエステル基が全て(ii)成分に由来する基であるエステルとの混合物、
- ③ ①と②との混合物、が包含される。

【0033】本発明において好ましい化合物【1】としては、上記①～③の何れも使用可能であるが、熱・加水分解安定性の観点から、①又は③であることがさらに好ましい。

【0034】上記③の場合において、①と②との含有割合については特に制限はないが、熱・加水分解安定性の観点から、①と②との合計量を基準として、①が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。

【0035】本発明において好ましい化合物【1】において、上記式(1)におけるRのうち(i)成分のアルコールに由来するRと(ii)成分のアルコールに由来するRとの比(モル比)は、特に制限されるものではないが、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てを同時に満足させるという観点から1/99～99/1の範囲にあることがさらに好ましい。

【0036】さらに、相溶性をより重視する観点から、

(i)成分のアルコールに由来するRと(ii)成分のアルコールに由来するRとの比(モル比)は、60/40～99/1の範囲にあることが好ましく、70/30～99/1の範囲にあることがより好ましく、80/20

～99/1の範囲にあることが最も好ましい。また、熱・加水分解安定性及び潤滑性をより重視する観点からは、上記の比は1/99～60/40の範囲にあることが好ましく、1/99～50/50の範囲にあることがより好ましく、1/99～40/60の範囲にあることが最も好ましい。

【0037】また、化合物【1】としては、脂環式環上の炭素原子に炭化水素基が1個又は複数個結合していてもよいことは勿論である。このような炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、特に相溶性の点からメチル基が好ましい。

【0038】本発明にかかる化合物【1】は、上述した構造を有するものであるが、このようなエステル化合物は所定の酸成分とアルコール成分とを常法にしたがって、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱しながら、エステル化することにより調製される。

【0039】化合物【1】の酸成分としては、シクロアルカンポリカルボン酸、シクロアルケンポリカルボン酸又はこれらの酸無水物であって、少なくとも2つのエステル基が脂環式環上の互いに隣接した炭素原子に結合したものが挙げられ、これらは1種又は2種以上の混合物として用いることが可能である。具体的には、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸及びそれらの酸無水物が例示される。このうち、調製したエステル化合物の長期又は過酷な条件下での使用時における粘度の上昇を抑えるという観点からは、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、3-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸及びそれらの酸無水物が好ましく、この中でもより相溶性に優れることから1, 2-シクロヘキサジカルボン酸がより好ましい。一方、長期又は過酷な条件下での使用時における全酸価の上昇を抑えるという観点からは、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸及びそれらの酸無水物が好ましく、これらの中でも相溶性及び熱・加水分解安定性により優れることから4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸がよ

り好ましい。

【0040】上記の脂環式多価カルボン酸及びその無水物の製造方法には特に制限はなく、従来より公知の方法で得られたものが使用可能である。具体的には例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸は、ブタジエンとマレイン酸無水物とを、ベンゼン溶媒中、100℃で反応せしめて得ることができる。

【0041】また、本発明にかかる化合物【I】のアルコール成分としては、炭素数3～18の直鎖状のアルコール、炭素数3～18の分岐鎖状のアルコール又は炭素数5～10のシクロアルコールが挙げられる。具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のプロパノール（*n*-プロパノール、1-メチルエタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のブタノール（*n*-ブタノール、1-メチルプロパノール、2-メチルプロパノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のペンタノール（*n*-ペンタノール、1-メチルブタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサノール（*n*-ヘキサノール、1-メチルペンタノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタノール（*n*-ヘプタノール、1-メチルヘキサノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、4-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、2, 4-ジメチルペンタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のオクタノール（*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のノナノール（*n*-ノナノール、1-メチルオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、1-(2'-メチルプロピル)-3-メチルブタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のデカノール（*n*-デカノール、*iso*-デカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のウンデカノール（*n*-ウンデカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のドデカノール（*n*-ドデカノール、*iso*-ドデカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のトリデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデカノール（*n*-テトラデカノール、*iso*-テトラデカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデカノール（*n*-ヘキサデカノール、*iso*-ヘキサデカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデカノール（*n*-オクタデカノール、*iso*-オクタデカノール等を含む）、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

【0042】本発明にかかる化合物【I】においては、前述の通り、これらのアルコール成分の中でも、(i)炭素数1～5の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルコール、及び(ii)炭素数6～18の脂肪族アルコールからなる群から選ばれる少なく

とも1種のアルコールを用いることが好ましい。前記

(i)成分のアルコールとしては、炭素数1～5の直鎖状のアルコール又は炭素数3～5の分岐鎖状のアルコールが挙げられる。具体的には例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*iso*-プロパノール、*iso*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*iso*-ペンタノール等が挙げられ、これらの中でも潤滑性と熱・加水分解安定性の両立という観点からは*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール等の直鎖状アルコールが好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性の両立という観点からは*iso*-ブタノール、*iso*-ペンタノール等の分岐鎖状のアルコールが好ましい。

【0043】他方、前記(ii)成分のアルコールとしては、炭素数6～18の直鎖状のアルコール又は炭素数6～18の分岐鎖状のアルコールが挙げられる。具体的には例えば、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデカノール、*n*-ドデカノール、*n*-テトラデカノール、*n*-ヘキサデカノール、*n*-オクタデカノール、*iso*-ヘキサノール、2-メチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、*iso*-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、*iso*-オクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、*iso*-デカノール、*iso*-テトラデカノール、*iso*-ヘキサデカノール、*iso*-オクタデカノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール等が挙げられ、潤滑性と冷媒相溶性の両立という観点からは*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール等の直鎖状アルコールが好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性の両立という観点からは*iso*-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール等の分岐鎖状アルコールが好ましい。

【0044】上記の酸成分とアルコール成分とを用いてエステル化反応を行うに際し、アルコール成分は、酸成分1当量に対して通常1.0～1.5当量、好ましくは1.05～1.2当量用いられる。

【0045】また、上記酸成分及びアルコール成分の代わりに、当該酸成分の低級アルコールエステル及び／又は当該アルコール成分の酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いて、エステル交換反応により本発明にかかる化合物【I】を得ることも可能である。

【0046】さらに、上記のエステル化反応において使用されるエステル化触媒としては、具体的には、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等のルイス酸類；ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等のアルカリ金属塩；パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等のスルホン酸類、等が例示されるが、これらの中でも、得られた化合物【I】の熱・加水分解

安定性に及ぼす影響を考慮すると、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等のルイス酸類が好ましく、中でも反応効率の点でスズ誘導体が特に好ましい。また、エステル化触媒の使用量は、例えば、原料である酸成分及びアルコール成分の総量に対して、0.1～1質量%程度である。

【0047】また、上記のエステル化反応における反応温度としては150～230℃が例示され、通常3～30時間で反応は完結する。そして、エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は常圧下において留去し、引き続き慣用の精製方法、例えば液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製処理等により、精製されたエステル化合物〔I〕を得ることができる。

【0048】次に、本発明にかかる脂環式多価カルボン酸エステル化合物として好適な第二の化合物である化合物〔II〕について説明する。

【0049】本発明にかかる化合物〔II〕において酸成分として用いられる（a）脂環式多価カルボン酸又はその誘導体としては、脂環式環と2個以上のカルボキシル基とを有することが必要である（以下、脂環式多価カルボン酸の誘導体も含めて化合物（a）と総称する）。カルボキシル基が1個である場合には、冷媒相溶性や熱・加水分解安定性が不十分となる。また、カルボキシル基の個数の上限は特に制限されないが、好ましくは4個以下であり、より好ましくは3個以下であり、最も好ましくは2個である。カルボキシル基の個数が前記上限を超えると、得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物の低温流動性が不十分となる傾向にある。

【0050】また、本発明にかかる化合物（a）が有するカルボキシル基のうち少なくとも2個は、脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合していることが必要である。脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合した2個のカルボキシル基を有さない場合には、得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物の熱・加水分解安定性が不十分となる傾向にある。

【0051】本発明にかかる化合物（a）が脂環式多価カルボン酸である場合、カルボキシル基の立体配置については特に制限はなく、脂環式環上の互いに隣接する炭素原子に結合するカルボキシル基の配向が*cis*体、*trans*体のいずれであってもよい。また、*cis*体又は*trans*体を単独で用いてもよく、両者の混合物として用いてもよい。しかしながら、熱・加水分解安定性の観点からは*cis*体が好ましく、熱・加水分解安定性と潤滑性の両立という観点からは*trans*体が好ましい。また、*cis*体と*trans*体との混合物を用いる場合、そのモル比は好ましくは20/80～80/20、より好ましくは25/75～75/25、さらに好ましくは30/70～70/30である。*cis*体と*trans*体とのモル比が前記の範囲内であると、より高い潤滑性とより高い熱・加水分解安定性とを両立するこ

とができる傾向にある。

【0052】本発明にかかる脂環式多価カルボン酸としては、シクロアルカンポリカルボン酸、シクロアルケンポリカルボン酸等のうち、カルボキシル基の少なくとも2個が脂環式環上の互いに隣接した炭素原子に結合したものが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。このような構造を有する脂環式多価カルボン酸としては、具体的には、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸が開示される。このうち、得られる脂環式多価カルボン酸エステル化合物の長期又は過酷な条件下での使用時における粘度の上昇を抑えるという観点からは、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸が好ましく、一方長期又は過酷な条件下での使用時における全酸価の上昇を抑えるという観点からは、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸が好ましい。

【0053】また、本発明にかかる化合物（a）は、脂環式多価カルボン酸の酸無水物、エステル、酸ハロゲン化物等の誘導体であってもよい。本発明において使用される脂環式多価カルボン酸の誘導体としては、上記脂環式多価カルボン酸の説明において例示された化合物の酸無水物、エステル、酸ハロゲン化物等が挙げられる。

【0054】これら、脂環式多価カルボン酸及びその誘導体の製造方法には特に制限はなく、任意の方法で得られたものが使用可能である。具体的には例えば、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸は、ブタジエンとマレイン酸無水物とを、ベンゼン溶媒中、100℃で反応せしめて得ることができる。

【0055】また、本発明にかかる化合物〔II〕において使用されるアルコール成分のうち的一方である化合物（b）は、水酸基を2個以上有することが必要である。このような化合物（b）としては、例えば、多価アルコール、多価フェノール、多価アミノアルコール及びこれらの縮合物等、並びにこれらの化合物の水酸基が酢酸等の低級カルボン酸によりエステル化された化合物等が挙

げられる（以下、水酸基を2個以上有する化合物の誘導体を含めて化合物（b）と総称する）。これらの中でも、多価アルコール又はその縮合物を用いると、冷媒相溶性、電気絶縁性及び熱安定性がより向上する傾向にあるので好ましい。

【0056】本発明にかかる化合物【11】において好適に使用される多価アルコールは、好ましくは炭素数2～10、より好ましくは2～8のものであり、その分子中にはエーテル結合が含まれていてもよい。このような多価アルコールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトール、1, 3, 5-ペンタントリオール、ソルビトール、ソルビタン、イソソルバイド、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、シュクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレジトース、メチルグルコシド、並びにこれらの部分エーテル化物等が挙げられる。

【0057】また、本発明にかかる化合物【11】において好適に使用される多価アルコール縮合物は、好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～8の多価アルコールを縮合させて得られるものである。電気特性や製造容易性の観点から、多価アルコール縮合物の縮合度は好ましくは2～10であり、より好ましくは2～5である。このような構造を有する多価アルコール縮合物としては、具体的には例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、ペンタブチレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ジ（ネオペンチルグリコール）、トリ（ネオペンチルグリコール）、テトラ（ネオペンチルグリコール）、ペンタ（ネオペンチルグリコール）、ジ（トリメチロールエタン）、トリ（トリメチロールエタン）、テトラ（トリメチロールエタン）、ペンタ（トリメチロールエタン）、ジ（トリメチロールプロパン）、トリ（トリメチロールプロパン）、テトラ（トリメチロールプロパン）、ペンタ（トリメチロールプロパン）、ジ（トリメチロールブタン）、トリ（トリメチロールブタン）、テトラ（トリメチロールブタン）、ペンタ（トリメチロールブタン）、ジ（ペンタエリスリトール）、トリ（ペンタエリ

スリトール）、テトラ（ペンタエリスリトール）、ペンタ（ペンタエリスリトール）等が挙げられる。

【0058】本発明にかかる化合物【11】においてアルコール成分のうち的一方として使用される化合物（b）は、前述の通りその水酸基が低級カルボン酸によってエステル化された誘導体であってもよい。このような誘導体としては、上記の多価アルコール及び多価アルコール縮合物の説明において例示された化合物の酢酸エステル又はプロピオン酸エステルが好適に使用される。

【0059】また、本発明にかかる化合物【11】において使用されるアルコール成分のうち他方である化合物（c）は1個の水酸基を有することが必要である。このような化合物（c）としては、一価アルコール、一価フェノール、一価アミノアルコール、並びにこれらの水酸基が酢酸等の低級カルボン酸によりエステル化された化合物等が挙げられる（以下、誘導体も含めて化合物（c）と総称する）。

【0060】これらの中でも、炭素数3～18の直鎖状の一価アルコール、炭素数3～18の分岐鎖状の一価アルコール又は炭素数5～10の一価シクロアルコールを用いることが好ましい。このような一価アルコールとしては、具体的には、直鎖状又は分岐鎖状のプロパノール（n-プロパノール、1-メチルエタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のブタノール（n-ブタノール、1-メチルプロパノール、2-メチルプロパノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のペンタノール（n-ペンタノール、1-メチルブタノール、2-メチルブタノール、3-メチルブタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサノール（n-ヘキサノール、1-メチルペンタノール、2-メチルペンタノール、3-メチルペンタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタノール（n-ヘプタノール、1-メチルヘキサノール、2-メチルヘキサノール、3-メチルヘキサノール、4-メチルヘキサノール、5-メチルヘキサノール、2, 4-ジメチルペンタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のオクタノール（n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のノナノール（n-ノナノール、1-メチルオクタノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、1-（2-メチルプロピル）-3-メチルブタノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のデカノール（n-デカノール、iso-デカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のウンデカノール（n-ウンデカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のドデカノール（n-ドデカノール、iso-ドデカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のトリデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデカノール（n-テトラデカノール、iso-テトラデカノール等を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデカノール（n-ヘキサデカノール、i

so-ヘキサデカノール等を含む)、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデカノール、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデカノール(n-オクタデカノール、iso-オクタデカノール等を含む)、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

【0061】さらに、化合物(c)としては1種の化合物を単独で用いても良いし、2種以上の化合物を混合して用いても良い。しかしながら、2種以上の化合物を混合して用いると、十分な熱・加水分解安定性及び潤滑性、さらに優れた冷媒相溶性が得られる傾向にあることから好ましく、以下の組み合わせ:

(c-I) 炭素数1~5の脂肪族1価アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種の1価アルコール、及び(c-II) 炭素数6~18の脂肪族1価アルコールからなる群から選ばれる少なくとも1種の1価アルコールからなる混合物を用いることがより好ましい。

【0062】なお、上記(c-I)成分のアルコール1種のみを用いた場合、得られる化合物は熱・加水分解安定性に劣る上、潤滑性も不十分となる傾向にある。また、上記(c-II)成分のアルコール1種のみを用いた場合、得られる化合物の冷媒相溶性が不十分となる傾向にある。

【0063】上記(c-I)成分のアルコールは、炭素数1~5の脂肪族1価アルコールであり、具体的には例えば、炭素数1~5の直鎖状のアルコール又は炭素数3~5の分岐鎖状のアルコールが挙げられ、より具体的には例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、iso-プロパノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、iso-ペンタノール等が挙げられる。これらの中でも、熱・加水分解安定性の観点から、炭素数3~5のアルコールが好ましい。また、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであっても良いが、熱・加水分解安定性と潤滑性との両立という観点からはn-ブタノール、n-ペンタノール等の直鎖状アルコールが好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性との両立という観点からはiso-ブタノール、iso-ペンタノール等の分岐鎖状アルコールが好ましい。

【0064】一方、上記(c-II)成分のアルコールは炭素数6~18の脂肪族1価アルコールであり、具体的には例えば、炭素数6~18の直鎖状のアルコール又は炭素数6~18の分岐鎖状のアルコールが挙げられ、より具体的には例えば、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-テトラデカノール、n-ヘキサデカノール、n-オクタデカノール、iso-ヘキサノール、2-メチルヘキサノール、1-メチルヘプタノール、2-メチルヘプタノール、iso-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、iso-オクタノール、3、5、5-トリメチルヘキサノール、iso-デカノール、iso-テトラデカノール、iso-ヘキサデカノール、iso-オクタデカノール、2、6-ジメチル-4-ヘプタノール等が挙げられる。これらの中でも、冷媒相溶性の観点から炭素数6~12のアルコールが好ましく、炭素数7~9のアルコールがより好ましい。また、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであっても良いが、潤滑性と冷媒相溶性との両立という観点からはn-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール等の直鎖状アルコールが好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性との両立という観点からはiso-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、3、5、5-トリメチルヘキサノール等の分岐鎖状アルコールが好ましい。また、炭素数が18を越えるアルコールの場合には、冷媒相溶性及び低温流動性に劣る傾向にあるため好ましくない。

【0065】上記(c-I)成分と(c-II)成分を併用する場合、(c-I)成分と(c-II)成分とのモル比は特に制限されないが、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てを同時に満足させることができる傾向にあることから1:99~99:1の範囲にあることが好ましい。また、冷媒相溶性をより重視する観点からは、上記の比は60:40~99:1の範囲にあることが好ましく、70:30~99:1の範囲にあることが最も好ましい。さらにまた、熱・加水分解安定性及び潤滑性をより重視する観点からは、上記の比は1:99~60:40の範囲にあることが好ましく、1:99~50:50の範囲にあることがより好ましく、1:99~40:60の範囲にあることが最も好ましい。

【0066】本発明にかかる化合物[II]においてアルコール成分として使用される化合物(c)は、水酸基が低級カルボン酸でエステル化された誘導体であってもよい。このような誘導体としては、上記1価アルコールの説明において例示された化合物の酢酸エステル、プロピオン酸エステル等が好適に使用される。

【0067】ここで、本発明にかかる化合物[II]においては、化合物(a)、(b)及び(c)として、下記化合物(a')、(b')及び(c'):

(a') 1、2-シクロヘキサジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸並びにそれらの酸無水物、エステル及び酸ハロゲン化物からなる群より選ばれる1種、(b') エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ジグリセリン、ジネオペンチルグリコール、並びにそれらのエステル化物からなる群より選ばれる1種、及び(c') n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘ

ブタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*iso*-ブタノール、*iso*-ペンタノール、*iso*-ヘキサノール、*iso*-ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、*n*-ブタノールと*n*-ヘキサノールとの混合アルコール、*n*-ブタノールと*n*-ヘプタノールとの混合アルコール、*n*-ブタノールと*n*-オクタノールとの混合アルコール、*n*-ブタノールと*n*-ノナノールとの混合アルコール、*n*-ブタノールと*n*-デカノールとの混合アルコール、*n*-ブタノールと*iso*-ヘキサノールとの混合アルコール、*n*-ブタノールと*iso*-ヘプタノールとの混合アルコール、*n*-ブタノールと2-エチルヘキサノールとの混合アルコール、*n*-ブタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと*n*-ヘキサノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと*n*-ヘプタノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと*n*-オクタノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと*n*-ノナノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと*n*-デカノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと*iso*-ヘキサノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと*iso*-ヘプタノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと2-エチルヘキサノールとの混合アルコール、*iso*-ブタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと*n*-ヘキサノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと*n*-ヘプタノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと*n*-オクタノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと*n*-ノナノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと*n*-デカノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと*iso*-ヘキサノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと*iso*-ヘプタノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと2-エチルヘキサノールとの混合アルコール、*n*-ペンタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと*n*-ヘキサノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと*n*-ヘプタノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと*n*-オクタノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと*n*-ノナノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと*n*-デカノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと*iso*-ヘキサノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと*iso*-ヘプタノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと2-エチルヘキサノールとの混合アルコール、*iso*-ペンタノールと3, 5, 5-トリメチルヘキサノールとの混合アルコール、並びにそれらのエステル化物からなる群より選ばれる1種、を組み合わせ用いることが特に好ましい。

【0068】上記の化合物(a)～(c)を用いてエステル化反応を行うに際し、アルコールである化合物

(b)と化合物(c)との総量としては、(a)脂環式多価カルボン酸あるいはその無水物1当量に対して通常1.0～1.5当量、好ましくは1.05～1.2当量用いられる。

【0069】また、化合物(b)と化合物(c)とのモル比は特に限定されるものではないが、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てを同時に満足させることができる傾向にあることから1:99～99:1の範囲にあることが好ましい。さらに、相溶性をより重視する観点からは、上記の比は1:99～80:20の範囲にあることが好ましく、5:95～70:30の範囲にあることがより好ましく、10:90～60:40の範囲にあることが最も好ましい。

【0070】本発明にかかる化合物[II]である脂環式多価カルボン酸エステル化合物は、(a)の酸成分と(b)及び(c)のアルコール成分とを常法にしたがって、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱しながら、エステル化することにより調製される。

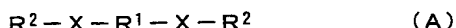
【0071】また、化合物(a)として当該脂環式多価カルボン酸の低級アルコールエステルを用いる場合、あるいは化合物(b)又は(c)として当該アルコールの酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いる場合は、エステル交換反応により本発明にかかる化合物[II]を得ることも可能である。

【0072】さらに、上記のエステル化反応において使用されるエステル化触媒としては、具体的には、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等のルイス酸類；ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等のアルカリ金属塩；パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、硫酸等のスルホン酸類、等が例示されるが、これらの中でも、得られた化合物[II]の熱・加水分解安定性に及ぼす影響を考慮すると、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体等のルイス酸類が好ましく、中でも反応効率の点でスズ誘導体が特に好ましい。また、前記エステル化触媒の使用量は、例えば、原料である酸成分及びアルコール成分の総量に対して、0.1～1質量%程度である。

【0073】また、上記のエステル化反応における反応温度としては150～230℃が例示され、通常3～30時間で反応は完結する。そして、エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は常圧下において留去し、引き続いて慣用の精製方法、例えば液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製処理等により、精製されたエステル化合物[II]を得ることができる。

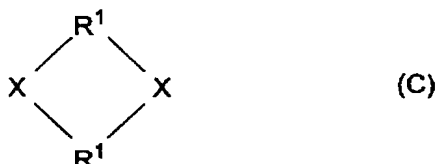
【0074】上記のエステル化反応において、例えば、化合物(a)として使用される多価カルボン酸あるいはその誘導体が有するカルボキシル基が2個であり、かつ化合物(b)として使用される化合物が有する水酸基が2個である場合、反応生成物は、通常、下記式(A)～

(E) :



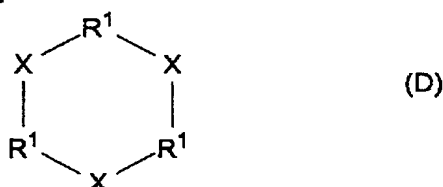
【0075】

【化1】



【0076】

【化2】



【0077】



(上記式中、Xは化合物(a)に由来する脂環式ジカルボン酸残基を表し、R¹は化合物(b)に由来する2個の水酸基を有する化合物の残基を表し、R²は化合物(c)に由来する1個の水酸基を有する化合物の残基を表す)で表される化合物を包含するものである。

【0078】上記式(A)～(E)におけるXで表される脂環式ジカルボン酸残基は、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロヘプテン環等の脂環式環上の互いに隣接する炭素原子にカルボキシル基が結合した基である。このような脂環式ジカルボン酸残基としては、シクロヘキサン環及びシクロヘキセン環を有する基が好ましい。さらに、これらの中でもシクロヘキサン環を有する基は長期又は過酷な条件下での使用時において粘度上昇が小さい傾向にあることからより好ましく、シクロヘキセン環を有する基は長期又は過酷な条件下での使用時において全酸価の上昇が小さい傾向にあることからより好ましい。

【0079】上記式(A)～(E)においてR¹で表される基は、化合物(b)として使用される水酸基を2個有する化合物から水酸基を除いた残基である。

【0080】化合物(b)として2価アルコールを用いる場合、R¹はエーテル結合を含んでもよいが、その炭素数は2～10であることが好ましく、2～8であることがより好ましい。このようなR¹としては、具体的には例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の化合物から水酸基を除いた残基が挙げられる。

【0081】また、化合物(b)として2価アルコールの縮合物を用いる場合、R¹は炭素数2～10(より好ましくは2～8)、縮合度2～10(より好ましくは2～5)の縮合物の残基であることが好ましい。このようなR¹としては、具体的には例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール、ペンタブチレングリコール、ジ(ネオペンチルグリコール)、トリ(ネオペンチルグリコール)、テトラ(ネオペンチルグリコール)、ペンタ(ネオペンチルグリコール)等の化合物から水酸基を除いた残基が挙げられる。

【0082】上記式(A)～(E)におけるR²で表される基は、化合物(c)として使用される水酸基を1個有する化合物から水酸基を除いた残基である。R²の炭素数は1～30であることが好ましく、2～24であることがより好ましく、3～18であることがさらに好ましい。このようなR²としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、熱・加水分解安定性の観点からアルキル基、シクロアルキル基又はアルキルシクロアルキル基であることが好ましい。

【0083】上記R²で表される基のうち、アルキル基は、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよい。炭素数3～18のアルキル基としては、具体的には例えば、直鎖状又は分岐鎖状のプロピル基、直鎖状又は分岐鎖状のブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基等が挙げられる。

【0084】これらのアルキル基の中でも、直鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から炭素数4以上のものが好ましく、冷媒相溶性の観点から炭素数18以下のものが好ましい。また、分岐鎖状のアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から炭素数3以上のものが好ましく、冷媒相溶性の観点から炭素数18以下のものが好ましい。

【0085】また、上記R²で表される基のうち、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキ

20

30

40

50

シル基、シクロヘプチル基等が挙げられるが、熱・加水分解安定性の観点からシクロヘキシル基が好ましい。また、アルキルシクロアルキル基とは、シクロアルキル基にアルキル基が結合したものであるが、熱・加水分解安定性の観点からシクロヘキシル基にアルキル基が結合したものが好ましい。さらに、アルキルシクロアルキル基としては、熱・加水分解安定性の観点から総炭素数が6以上のものが好ましく、冷媒相溶性、低温流動性の観点から総炭素数が10以下のものが好ましい。

【0086】化合物(c)として上記(c-1)及び(c-11)の1価アルコールの混合アルコールを使用する場合、得られる化合物(A)～(E)におけるR²のうち(c-1)成分に由来するアルキル基は炭素数1～5のアルキル基であり、熱・加水分解安定性の観点から好ましくは炭素数3～5のアルキル基である。

【0087】(c-1)成分に由来する炭素数1～5のアルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであっても良いが、潤滑性の観点からは直鎖状アルキル基が、冷媒相溶性及び熱・加水分解安定性の観点からは分岐鎖状アルキル基がそれぞれ好ましい。このようなアルキル基としては、具体的には例えば、メチル基、エチル基、直鎖状又は分岐鎖状のプロピル基、直鎖状又は分岐鎖状のブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基等が挙げられ、これらの中でも熱・加水分解安定性と潤滑性との両立という観点からはn-ブチル基、n-ペンチル基が好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性との両立という観点からはiso-ブチル基、iso-ペンチル基が好ましい。

【0088】他方、上記式(A)～(E)におけるR²のうち、(c-11)成分に由来するアルキル基は炭素数6～18のアルキル基であるが、相溶性の観点からは炭素数6～12のアルキル基が好ましく、炭素数7～9のアルキル基がより好ましい。炭素数6～18のアルキル基としては、直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであっても良いが、潤滑性の観点からは直鎖状アルキル基が、相溶性及び熱・加水分解安定性の観点からは分岐鎖状アルキル基がそれぞれ好ましい。なお、炭素数が18を超えるアルキル基の場合は、冷媒相溶性及び低温流動性に劣る傾向にあるため好ましくない。

【0089】また、(c-11)成分に由来する炭素数6～18のアルキル基としては、具体的には例えば、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基等が挙げられ、潤滑

性と冷媒相溶性の両立という観点からはn-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基が好ましく、冷媒相溶性と熱・加水分解安定性の両立という観点からはiso-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基が好ましい。

【0090】さらに、化合物(c)として(c-1)成分のアルコール及び(c-11)成分のアルコールを用いる場合、上記式(A)、(B)、(E)で表される化合物はそれぞれ下記①～③：

- ① 同一分子中に存在する2つの一般式R²で表されるアルキル基の一方が(c-1)成分に由来する基であり、他方が(c-11)成分に由来する基であるエステル、
- ② 同一分子中に存在する2つの一般式R²で表されるエステル基が共に(c-1)成分に由来する基であるエステルと、同一分子中に存在する2つの一般式R²で表されるエステル基が共に(c-11)成分に由来する基であるエステルとの混合物、
- ③ ①と②との混合物、に示す態様のものを包含する。

【0091】本発明にかかる化合物[II]においては、上記①～③のうちのいずれの態様のものも使用可能であるが、熱・加水分解安定性の観点から、①又は③であることが好ましい。

【0092】また、③の場合において、①と②との含有割合については特に制限はないが、熱・加水分解安定性の観点から、①と②との合計量を基準として、①が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。

【0093】さらに、上記式(A)、(B)、(E)のR²のうち、(c-1)成分のアルコールに由来するR²と(c-11)成分のアルコールに由来するR²との比(モル比)は特に制限されるものではないが、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性の全てを同時に満足させることができる傾向にあることから1:99～99:1の範囲にあることが好ましい。さらにまた、冷媒相溶性をより重視する観点からは、上記の比は60:40～99:1の範囲にあることが好ましく、70:30～99:1の範囲にあることがより好ましく、80:20～99:1の範囲にあることが最も好ましい。また、熱・加水分解安定性及び潤滑性をより重視する観点からは、上記の比は1:99～60:40の範囲にあることが好ましく、1:99～50:50の範囲にあることがより好ましく、1:99～40:60の範囲にあることが最も好ましい。

【0094】本発明にかかる化合物[II]においては、上記のエステル化反応において得られる化合物が上記式(A)～(E)で表されるものである場合、上記式(A)～(D)で表される化合物のうちの1種を単独で

用いてもよく、上記式 (A) ~ (E) で表される化合物のうちの2種以上の混合物として用いてもよい。なお、本発明にかかる化合物 [II] が、上記式 (A) ~ (D) で表される化合物のうちのいずれも含まず上記式 (E) で表される化合物のみで構成される場合には、高粘度化と冷媒相溶性とのバランスに劣る傾向にあり好ましくない。

【0095】また、本発明にかかる化合物 [II] が上記式 (A) ~ (E) で表される化合物のうちの2種以上の混合物である場合、各化合物の含有割合は任意であり、特に限定されるものではないが、冷媒相溶性と各種性能のバランス、及び製造のしやすさの点から、混合物全量を基準とした含有量は以下の通りとすることが好ましい。

(A) : 0~100mol%、好ましくは1~99mol%、さらに好ましくは5~95mol%

(B) : 0~100mol%、好ましくは1~90mol%、さらに好ましくは2~80mol%

(C) : 0~100mol%、好ましくは1~99mol%、さらに好ましくは5~95mol%

(D) : 0~100mol%、好ましくは1~90mol%、さらに好ましくは2~80mol%

(E) : 0~90mol%、好ましくは1~80mol%、さらに好ましくは5~75mol%。

【0096】なお、ここでは、酸成分として上記化合物 (a)、アルコール成分として上記化合物 (b)、

(c) をそれぞれ用いたエステル化反応について説明したが、本発明にかかる化合物 [II] は、その分子中における酸成分の構造が上記化合物 (a) に由来するものであり、アルコール成分の構造が上記化合物 (b) 及び／又は (c) に由来するものである限り、その製造方法は上記のエステル化反応による方法に制限されるものではない。例えば、芳香環の互いに隣接する炭素原子に2個のカルボキシル基を有する芳香族多価カルボン酸と、上記化合物 (b) 及び (c) のアルコールと、のエステル化反応により芳香族多価カルボン酸エステル化合物を得、さらに、得られた芳香族多価カルボン酸エステルに水素添加処理 (水添処理) を行うことによって、目的の脂環式多価カルボン酸エステル化合物を得ることが可能である。

【0097】また、このようにして得られる化合物 [I] においては、脂環式環上の炭素原子に炭化水素基が1個又は複数個結合していても良いことは勿論である。このような炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、特に冷媒相溶性の観点からメチル基が好ましい。

【0098】以上、本発明にかかる脂環式多価カルボン酸エステル化合物として好適な化合物 [I] 及び化合物 [II] について説明したが、本発明の冷凍機油組成物はこのような脂環式多価カルボン酸エステル化合物を基油として含有するものである。本発明の冷凍機油組成物に

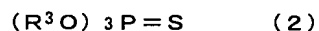
おける脂環式多価カルボン酸エステル化合物 (好ましくは上述の化合物 [I] 及び／又は化合物 [II]) の含有量には特に制限はないが、脂環式多価カルボン酸エステル化合物の有する優れた各種性能をより引き出すことができることから、冷凍機油組成物全量基準で5質量%以上含有することが好ましく、10質量%以上含有することがより好ましく、30質量%以上含有することがさらに好ましく、50質量%以上含有することが最も好ましい。

【0099】また、本発明の冷凍機油組成物において、かかる脂環式多価カルボン酸エステル化合物は主たる基油として用いられる。本発明の冷凍機油組成物の基油としては、脂環式多価カルボン酸エステル化合物のみを単独で用いてもよいが、これに加えて、ポリオールエステルやコンプレックスエステル等の本発明で規定する脂環式多価カルボン酸エステル化合物以外のエステル、ポリグリコール、ポリビニルエーテル、ケトン、ポリフェニルエーテル、シリコーン、ポリシロキサン、パーフルオロエーテル等の酸素を含有する合成油を併用して用いてもよい。

【0100】なお、このように酸素を含有する合成油を配合する場合の配合量には特に制限はない。しかしながら、熱効率の向上と冷凍機油の熱・加水分解安定性との両立という観点からは、脂環式多価カルボン酸エステル化合物100重量部に対して、それ以外の酸素を含有する合成油が150重量部以下であることが好ましく、100重量部以下であることがより好ましい。

【0101】本発明の冷凍機油組成物は、上記脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有する基油にフォスフォロチオネート化合物を配合してなるものである。以下、本発明にかかるフォスフォロチオネート化合物について説明する。

【0102】本発明にかかるフォスフォロチオネート化合物としては、下記一般式 (2)



(式中、 R^3 は炭素数1~30の炭化水素基又は水素原子を表し、各 R^3 はそれぞれ同一でも異なっていても良く、但し全ての R^3 が水素原子である場合を除く。) で表されるフォスフォロチオネート化合物が好ましく用いられる。

【0103】上記一般式 (2) における R^3 は、炭素数1~30の炭化水素基又は水素原子を示すが、 R^3 は炭素数1~24の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数2~24の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基、炭素数5~13のシクロアルキル基又はアルキルシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基又はアルキルアリール基、炭素数7~19のアリールアルキル基等のいずれかであることが好ましい。

【0104】 R^3 として好ましい炭素数1~24のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル

基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンチル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクチル基、直鎖状又は分岐鎖状のノニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のノナデシル基、直鎖状又は分岐鎖状のイコシル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘンイコシル基、直鎖状又は分岐鎖状のドコシル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリコシル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラコシル基等が挙げられる。

【0105】また、 R^3 として好ましい炭素数2~24のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、直鎖状又は分岐鎖状のブテニル基、ブタジエニル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンテニル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプテニル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクテニル基、直鎖状又は分岐鎖状のノネニル基、直鎖状又は分岐鎖状のデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のウンデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のドデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のペンタデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘキサデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘプタデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のオクタデセニル基（オレイル基等）、直鎖状又は分岐鎖状のノナデセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のイコセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のヘンイコセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のドコセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のトリコセニル基、直鎖状又は分岐鎖状のテトラコセニル基等が挙げられる。

【0106】さらに、 R^3 として好ましい炭素数5~13のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。また、 R^3 として好ましい炭素数5~13のアルキルシクロアルキル基としては、メチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、ジメチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、エチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、エチルメチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、トリメチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、ジエチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、エチルジメチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルメチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、直

鎖状又は分岐鎖状のプロピルエチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、ジ（直鎖状又は分岐鎖状の）プロピルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルエチルメチルシクロペンチル基（全ての置換異性体を含む）、メチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、ジメチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、エチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、エチルメチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、トリメチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、ジエチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、エチルジメチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルメチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルエチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、ジ（直鎖状又は分岐鎖状の）プロピルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルエチルメチルシクロヘキシル基（全ての置換異性体を含む）、メチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、ジメチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、エチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、エチルメチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、トリメチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、ジエチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、エチルジメチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルメチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルエチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、ジ（直鎖状又は分岐鎖状の）プロピルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルエチルメチルシクロヘプチル基（全ての置換異性体を含む）等が挙げられる。

【0107】さらに、 R^3 として好ましい炭素数6~18のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、 R^3 として好ましい炭素数6~18のアルキルアリール基としては、トリル基（全ての置換異性体を含む）、キシリル基（全ての置換異性体を含む）、エチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、エチルメチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、トリメチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のブチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のプロピルメチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、ジエチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、エチルジメチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、テ

トラメチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のペンチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘキシルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のヘプチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のオクチルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のノニルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のデシルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のウンデシルフェニル基（全ての置換異性体を含む）、直鎖状又は分岐鎖状のドデシルフェニル基（全ての置換異性体を含む）等が挙げられる。

【0108】さらに、 R^3 として好ましい炭素数7～19のアリールアルキル基としては、ベンジル基、メチルベンジル基（全ての置換異性体を含む）、ジメチルベンジル基（全ての置換異性体を含む）、フェネチル基、メチルフェネチル基（全ての置換異性体を含む）、ジメチルフェネチル基（全ての置換異性体を含む）等が挙げられる。

【0109】本発明にかかるフォスフォロチオネート化合物としては、上記一般式（2）で表されるものの中でも、 R^3 が炭素数1～18の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である場合、炭素数2～18の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基である場合、炭素数6～18のアリール基又はアルキルアリール基である場合がより好ましい。

【0110】上記一般式（2）で表されるフォスフォロチオネート化合物としては、具体的には例えば、トリブチルフォスフォロチオネート、トリペンチルフォスフォロチオネート、トリヘキシルフォスフォロチオネート、トリヘプチルフォスフォロチオネート、トリオクチルフォスフォロチオネート、トリノニルフォスフォロチオネート、トリデシルフォスフォロチオネート、トリウンデシルフォスフォロチオネート、トリドデシルフォスフォロチオネート、トリトリデシルフォスフォロチオネート、トリテトラデシルフォスフォロチオネート、トリペンタデシルフォスフォロチオネート、トリヘキサデシルフォスフォロチオネート、トリヘプタデシルフォスフォロチオネート、トリオクタデシルフォスフォロチオネート、トリオレイルフォスフォロチオネート、トリフェニルフォスフォロチオネート、トリクレジルフォスフォロチオネート、トリキシレニルフォスフォロチオネート、クレジルジフェニルフォスフォロチオネート、キシレニルジフェニルフォスフォロチオネート、トリス（*n*-プロピルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（イソプロピルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（*n*-ブチルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（イソブチルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（*s*-ブチルフェニル）フォスフォロチオネート、トリス（*t*-ブチルフェニル）フォスフォロチオネート

等が挙げられる。

【0111】本発明において使用されるフォスフォロチオネート化合物の配合量は特に制限されるものではないが、潤滑性の観点から、組成物全量基準で好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上である。また、熱・加水分解安定性の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

【0112】本発明の冷凍機油組成物は、前述の脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有する基油に上記のフォスフォロチオネート化合物を配合してなるものであり、さらに必要に応じて酸素を含有する合成油等を含有するものである。本発明の冷凍機油組成物は、上記のフォスフォロチオネート化合物以外の添加剤を未添加の状態でも好適に用いることができるが、必要に応じて各種添加剤を配合した形で使用することもできる。以下、フォスフォロチオネート化合物以外の添加剤について説明する。

【0113】本発明の冷凍機油組成物の耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステル及び亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することが好ましい。これらのリン化合物は、リン酸又は亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはその誘導体である。

【0114】具体的には例えば、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリノニルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリウンデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリトリデシルホスフェート、トリテトラデシルホスフェート、トリペンタデシルホスフェート、トリヘキサデシルホスフェート、トリヘプタデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート等；酸性リン酸エステルとしては、モノブチルアシッドホスフェート、モノペンチルアシッドホスフェート、モノヘキシルアシッドホスフェート、モノヘプチルアシッドホスフェート、モノオクチルアシッドホスフェート、モノノニルアシッドホスフェート、モノデシルアシッドホスフェート、モノウンデシルアシッドホスフェート、モノドデシルアシッドホスフェート、モノトリデシルアシッドホスフェート、モノテトラデシルアシッドホスフェート、モノペンタデシルアシッドホスフェート、モノヘキサデシルアシッドホスフェート、モノヘプタデシルアシッドホ

スフェート、モノオクタデシルアシッドホスフェート、モノオレイルアシッドホスフェート、ジブチルアシッドホスフェート、ジペンチルアシッドホスフェート、ジヘキシルアシッドホスフェート、ジヘプチルアシッドホスフェート、ジオクチルアシッドホスフェート、ジノニルアシッドホスフェート、ジデシルアシッドホスフェート、ジウンデシルアシッドホスフェート、ジドデシルアシッドホスフェート、ジトリデシルアシッドホスフェート、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート、ジオレイルアシッドホスフェート等；酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩等；塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ（クロロアルキル）〕ホスフェート等；亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、ジオレイルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオレイルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等、が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。

【0115】これらのリン化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準（基油と全配合添加剤の合計量基準）でその含有量が0.01～5.0質量%、より好ましくは0.02～3.0質量%となるような量のリン化合物を配合することが望ましい。

【0116】また、本発明の冷凍機油組成物において、その熱・加水分解安定性をさらに改良するために、

- (1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物
- (2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物

- (3) グリシジルエステル型エポキシ化合物
- (4) アリルオキシラン化合物
- (5) アルキルオキシラン化合物
- (6) 脂環式エポキシ化合物
- (7) エポキシ化脂肪酸モノエステル
- (8) エポキシ化植物油

からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することが好ましい。

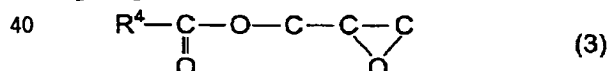
【0117】(1) フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテル又はアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1～13のアルキル基を1～3個有するものが挙げられ、中でも炭素数4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばn-ブチルフェニルグリシジルエーテル、i-ブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテル等が好ましいものとして例示できる。

【0118】(2) アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル等が例示できる。

【0119】(3) グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式(3)：

【0120】

【化3】



(上記式中、R⁴は炭素数1～18の炭化水素基を表す)で表される化合物が挙げられる。

【0121】上記式(3)中、R⁴は炭素数1～18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数5～7のシクロアルキル基、炭素数6～18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～18のアルキルアリール基、炭素

数7～18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5～15のアルキル基、炭素数2～15のアルケニル基、フェニル基及び炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

【0122】グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベンゾエート、グリシジル-tert-ブチルベンゾエート、グリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

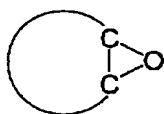
【0123】(4) アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレン等が例示できる。

【0124】(5) アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシヘプタン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシノナン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシウンデカン、1, 2-エポキシドデカン、1, 2-エポキシトリデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシペンタデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシヘプタデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1, 2-エポキシイコサン等が例示できる。

【0125】(6) 脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(4)：

【0126】

【化4】



(4)

で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

【0127】脂環式エポキシ化合物としては、具体的には例えば、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロペンタン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソ-2, 3-エポキシノルボルナン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ

[4, 1, 0]ヘプト-3-イル)ースピロ(1, 3-ジオキサン-5, 3'-[7]オキサビシクロ[4, 1, 0]ヘプタン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1, 2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、4-エポキシエチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン等が例示できる。

【0128】(7) エポキシ化脂肪酸モノエステルとし 50

ては、具体的には、エポキシ化された炭素数12～20の脂肪酸と炭素数1～8のアルコール又はフェノール、アルキルフェノールとのエステル等が例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニル及びブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

【0129】(8) エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物等が例示できる。

10 【0130】これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させることができることから、フェニルグリシジルーエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物がより好ましい。

【0131】これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)でその含有量が0.1～5.0質量%、より好ましくは0.2～2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

【0132】また、上記リン化合物及びエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは勿論である。

【0133】さらに本発明における冷凍機油組成物に対して、その性能をさらに高めるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えばジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系の酸化防止剤、フェニル-α-ナフチルアミン、N, N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、清浄分散剤等の添加剤を単独で、又は数種類組み合わせで配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は特に制限されないが、冷凍機油組成物全量基準(基油と全配合添加剤の合計量基準)で好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

40 【0134】本発明の冷凍機油組成物の動粘度は特に限定されないが、40℃における動粘度が好ましくは3～500mm²/s、より好ましくは4～400mm²/s、最も好ましくは5～300mm²/sとすることができる。また、100℃における動粘度は好ましくは1～50mm²/s、より好ましくは1.5～40mm²/s、最も好ましくは2～30mm²/sとすることができる。

【0135】また、本発明の冷凍機油組成物の体積抵抗率は特に限定されないが、好ましくは1.0×10¹¹Ω・cm以上、より好ましくは1.0×10¹²Ω・cm以

上、最も好ましくは $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上とすることができる。特に、密閉型冷凍機用に用いる場合には高い電気絶縁性が必要となる傾向にある。なお、ここでいう体積抵抗率とは、JIS C 2101「電気絶縁油試験方法」に準拠して測定した 25°C での値 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ を意味する。

【0136】さらに、本発明の冷凍機油組成物の水分含有量は特に限定されないが、冷凍機油組成物全量基準で好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、最も好ましくは 50 ppm 以下とすることができる。特に密閉型の冷凍機用に用いる場合には、油の熱・加水分解安定性や電気絶縁性への影響の観点から、水分含有量が少ないことが求められる。

【0137】さらにまた、本発明の冷凍機油組成物の全酸価は特に限定されないが、冷凍機又は配管に用いられている金属への腐食を防止するため、好ましくは 0.1 mg KOH/g 以下、より好ましくは 0.05 mg KOH/g 以下とすることができる。なお、ここでいう全酸価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験方法」に準拠して測定した値 $[\text{mg KOH/g}]$ を意味する。

【0138】さらにまた、本発明の冷凍機油組成物の灰分は特に限定されないが、本発明の冷凍機油組成物の熱・加水分解安定性を高めスラッジ等の発生を抑制するため、好ましくは 100 ppm 以下、より好ましくは 50 ppm 以下とすることができる。なお、本発明において、灰分とは、JIS K 2272「原油及び石油製品の灰分並びに硫酸灰分試験方法」に準拠して測定した値 $[\text{ppm}]$ を意味する。

【0139】本発明の冷凍機油組成物を用いる冷凍機に用いられる冷媒は、HFC冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒及び二酸化炭素や炭化水素等の自然系冷媒であるが、これらは各々単独で用いてもよいし、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0140】HFC冷媒としては、炭素数1～3、好ましくは1～2のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタン(HFC-32)、トリフルオロメタン(HFC-23)、ペンタフルオロエタン(HFC-125)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1, 1, 1-トリフルオロエタン(HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン(HFC-152a)等のHFC、又はこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばHFC-32単独；HFC-23単独；HFC-134a単独；HFC-125単独；HFC-134a/HFC-32=60～80質量%/40～20質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=40～

70質量%/60～30質量%の混合物；HFC-125/HFC-143a=40～60質量%/60～40質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量%/30質量%/10質量%の混合物；HFC-134a/HFC-32/HFC-125=40～70質量%/15～35質量%/5～40質量%の混合物；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35～55質量%/1～15質量%/40～60質量%の混合物等が好ましい例として挙げられる。さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物；HFC-32/HFC-125=50/50質量%の混合物(R410A)；HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物(R410B)；HFC-125/HFC-143a=50/50質量%の混合物(R507C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物(R407C)；HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物(R407E)；HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物(R404A)等が挙げられる。

また、自然系冷媒としては二酸化炭素や炭化水素等が挙げられる。ここで、炭化水素冷媒としては、 25°C 、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。具体的には炭素数1～5、好ましくは1～4のアルカン、シクロアルカン、アルケン又はこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン又はこれらの2種以上の混合物等があげられる。これらの中でも、プロパン、ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が好ましい。

【0141】本発明の冷凍機油組成物は、通常、冷凍機中においては上述したような冷媒と混合された冷凍機用流体組成物の形で存在している。この流体組成物における冷凍機油と冷媒との配合割合は特に制限されないが、冷媒100重量部に対して冷凍機油が好ましくは1～500重量部、より好ましくは2～400重量部である。

【0142】本発明の冷凍機油組成物は、その優れた電気特性や低い吸湿性から、あらゆる冷凍機の冷媒圧縮機の潤滑油として用いられる。使用される冷凍機としては、具体的にはルームエアコン、パッケージエアコン、冷蔵庫、自動車用エアコン、除湿機、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等が挙げられる。また、本発明の冷凍機油組成物は、密閉型圧縮機を有する冷凍機に特に好ましく用いられる。さらに、本発明の冷凍機油は、往復動式、回転式、遠心式等の何れの形式の圧縮機にも使用可能であ

る。

【0143】本発明の冷凍機油組成物を好適に用いることのできる冷凍サイクルの構成としては、代表的には、圧縮機、凝縮器、膨張機構及び蒸発器、必要に応じて乾燥器を具備するものが例示される。

【0144】圧縮機としては、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、冷凍機油を貯留する密閉容器内に回転子と固定子からなるモーターと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して、前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低压容器方式の圧縮機、等が例示される。

【0145】モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点50℃以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリイミド群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィルムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用いられる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度120℃以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド及びポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（A I / E I）、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの（A I / P E）等が挙げられる。

【0146】乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径3.3オングストローム以下、25℃の炭酸ガス分圧250mmHgにおける炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下であるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和（株）製の商品名XH-9、XH-10、XH-11、XH-600等が挙げられる。

【0147】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明の内容をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

【0148】実施例1～8及び比較例1～7

実施例及び比較例に用いた基油及び添加剤は以下の通り

である。これらを表1～2に示す通り配合し、実施例1～8及び比較例1～7の試料油を調製した。得られた各試料油の性状（40℃及び100℃における動粘度、全酸価）を表1～2に示す。

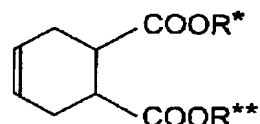
【基油】

基油1：4-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸、*i*so-ブタノール及び2-エチルヘキサノールから得られたエステル（エステル1：40質量%、エステル2：8質量%、エステル3：52質量%）

なお、基油1におけるシクロヘキセンジカルボン酸エステル1～3は、以下の通りである。

【0149】

【化5】



【0150】エステル1 R*：*i*so-ブチル基、R**：2-エチルヘキシル基

エステル2 R*：*i*so-ブチル基、R**：*i*so-ブチル基

エステル3 R*：2-エチルヘキシル基、R**：2-エチルヘキシル基。

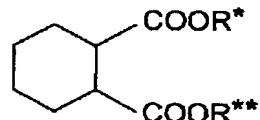
基油2：1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、*i*so-ブタノール及び2-エチルヘキサノールから得られたエステル（エステル4：38質量%、エステル5：12質量%、エステル6：50質量%）

基油3：1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、*i*so-ブタノール及び3，5，5-トリメチルヘキサノールから得られたエステル（エステル5：18質量%、エステル7：56質量%、エステル8：26質量%）

なお、基油2及び3におけるシクロヘキサンジカルボン酸エステル4～8は、以下の通りである。

【0151】

【化6】



【0152】エステル4 R*：*i*so-ブチル基、R**：2-エチルヘキシル基

エステル5 R*：*i*so-ブチル基、R**：*i*so-ブチル基

エステル6 R*：2-エチルヘキシル基、R**：2-エチルヘキシル基

エステル7 R*：*i*so-ブチル基、R**：3，5，5-トリメチルヘキシル基

エステル8 R*：3，5，5-トリメチルヘキシル基、R**：3，5，5-トリメチルヘキシル基。

基油4：1，2-シクロヘキサンジカルボン酸（化合物

(a))、ジプロピレングリコール (化合物 (b))、
iso-ブタノール (化合物 (c-I)) 及び 3, 5,
5-トリメチルヘキサノール (化合物 (c-II)) を
モル比で 100 : 15 : 35 : 35 となるように配合
し、エステル化反応により得られたエステル。

【0153】なお、得られた脂環式多価カルボン酸エス
テルは前述の式 (A) ~ (E) で表される化合物を含有
するものであり、その組成は以下の通りである。なお、
E (c-I, c-I) は化合物 (E) の 2 つの R² が共
に (c-I) 成分由来のアルキル基であるもの、E (c
-I, c-II) は化合物 (E) の 2 つの R² のうち一
方が (c-I) 成分由来のアルキル基であり他方が (c
-II) 成分由来のアルキル基であるもの、E (c-I
I, c-II) は化合物 (E) の 2 つの R² が共に (c
-II) 成分由来のアルキル基であるもの、をそれぞれ
表す。

【0154】

化合物 (A) 12 モル %
化合物 (B) 7 モル %
化合物 (C) 21 モル %
化合物 (D) 2 モル %
化合物 (E (c-I, c-I)) 11 モル %
化合物 (E (c-I, c-II)) 26 モル %
化合物 (E (c-II, c-II)) 21 モル %。

基油 5 : ペンタエリスリトールと n-ヘプタン酸とのエ
ステル。

【添加剤】

添加剤 1 : トリフェニルフォスフロチオネート

添加剤 2 : トリクレジルフォスフェート

添加剤 3 : ジ 2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛。

【0155】次に、上記の各試料油について、以下に示
す試験を行った。

(冷媒との相溶性試験) J I S-K-2211 「冷凍機
油」の「冷媒との相溶性試験方法」に準拠して、H F C
134 a 冷媒 29 g に対して各試料油を 1 g 配合し、冷
媒と試料油が 0℃において相互に溶解しあっているか、
分離又は白濁しているかを観察した。得られた結果を表
1 ~ 2 に示す。

(熱・加水分解安定性試験) 含有水分量を 500 ppm
に調整した試料油 90 g をオートクレーブに秤取し、H
F C 134 a 冷媒 10 g と触媒 (鉄、銅、アルミの各
線) を封入したあと、130℃に加熱し、100 時間後
の試料油の全酸価を測定した。得られた結果を表 1 ~ 2
に示す。

(潤滑性試験) A S T M D 3233 に準拠して、H
F C 134 a 冷媒の吹き込み量 10 L/h、試料油の温
度 50℃の条件下で、慣らし運転を 250 l b 荷重の下
に 5 分行った後に、焼き付き荷重を測定した。得られた
結果を表 1 ~ 2 に示す。

【0156】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
組 成	基油 [質量 %]	1	99.5	—	—	—	98.0	—	—
		2	—	99.0	—	—	98.5	—	—
		3	—	—	98.0	—	—	98.5	—
		4	—	—	—	99.5	—	—	97.0
		5	—	—	—	—	—	—	—
	添加剤 [質量 %]	1	0.5	1.0	2.0	0.5	1.0	0.5	2.0
		2	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0
		3	—	—	—	—	—	—	—
		4	—	—	—	—	—	—	—
		5	—	—	—	—	—	—	—
動粘度 [mm ² /s]	40℃	12.8	12.7	12.6	59.5	12.8	12.7	12.6	58.3
	100℃	2.7	2.7	2.7	6.4	2.7	2.7	2.7	6.1
全酸価 [mgKOH/g]		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
冷媒との相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
熱・加水分解安定性 試験後の全酸価 [mgKOH/g]		0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02
潤滑性試験における 焼付荷重 [lb]		1250	1350	1300	1350	1450	1500	1450	1550

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
組 成	基油 [質量 %]	1	100	—	—	—	99.0	99.0
		2	—	100	—	—	—	—
		3	—	—	100	—	—	—
		4	—	—	—	100	—	—
		5	—	—	—	99.0	—	—
	添加剤 [質量 %]	1	—	—	—	1.0	—	—
		2	—	—	—	—	1.0	—
		3	—	—	—	—	—	1.0
		4	—	—	—	—	—	—
		5	—	—	—	—	—	—
動粘度 [mm ² /s]	40℃	12.8	12.7	12.6	60.4	21	12.8	12.8
	100℃	2.7	2.7	2.7	6.8	4.4	2.7	2.7
全酸価 [mgKOH/g]		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
冷媒との相溶性		相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶	相溶
熱・加水分解安定性 試験後の全酸価 [mgKOH/g]		0.01	0.01	0.01	0.01	0.64	0.02	1.32
潤滑性試験における 焼付荷重 [lb]		1000	1000	1000	1050	1150	1050	1250

【0157】

【0158】表 1 ~ 2 に示した結果から明らかなよう

50 に、本発明の冷凍機油組成物である実施例 1 ~ 8 の試料

油は、フッ素フオロチオネート化合物を含有しない比較例 1～4、6～7 の試料油や基油として脂環式多価カルボン酸エステル化合物を含有しない比較例 5 の試料油と比較して、H F C 冷媒と共に用いた場合に潤滑性、熱・加水分解安定性及び冷媒相溶性の全ての性能がバランスよく優れていた。

【0159】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の冷凍機油組成物によれば、H F C 冷媒及び二酸化炭素やハイドロカーボン等の自然系冷媒と共に用いた場合に、潤滑性、熱・加水分解安定性、冷媒相溶性、電気絶縁性等の要求性能全てをバランスよく十分に満たし、冷凍システムの効率の向上と高い信頼性の維持とを達成することが可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 1 0 M 129/70		C 1 0 M 129/70	
137/02		137/02	
137/04		137/04	
137/08		137/08	
137/10		137/10	Z
// C 1 0 N 30:00		C 1 0 N 30:00	Z
30:08		30:08	
40:30		40:30	
(72) 発明者 瀧川 克也		F ターム (参考) 4H104 BB09C BB30C BB32C BB33A	
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三		BB34A BH02C BH03C BH05C	
菱株式会社潤滑油部潤滑油研究所内		BH06C LA04 LA20 PA20	

THIS PAGE BLANK (USPTO)